

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

PAT-NO: JP409087012A

DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 09087012 A

TITLE: MARTENSITIC-TRANSFORMATION CERAMIC COMPOUND, ITS
PRODUCTION AND HIGH TOUGHNESS COMPOSITE MATERIAL

PUBN-DATE: March 31, 1997

INVENTOR-INFORMATION:

NAME

OMORI, MAMORU

HIRAI, TOSHIO

ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME

OMORI MAMORU

RIKEN CORP

COUNTRY

N/A

N/A

APPL-NO: JP07262020

APPL-DATE: September 18, 1995

INT-CL (IPC): C04B035/18, C04B035/00 , C04B035/10 , C04B035/52 , C04B035/565
, C04B035/581 , C04B035/58 , C04B035/58 , C04B035/599

ABSTRACT:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a material excellent in toughness and strength by using a martensitic transformation type ceramic solid soln. (hereafter, solid soln. (B)) expressed by rational formula $\text{Ln}_{2/3}\text{Si}_3\text{O}_{13+x}\text{N}_4$ (hereafter, formula (A)) as a ceramic material or by mixing this ceramic material with another ceramic material.

SOLUTION: Each powder of Ln_2O_3 , $3\text{Al}_2\text{O}_3$, $1/3\text{Ln}'_2\text{O}_3$ and Si_3N_4 is mixed by using a mixing machine such as a ball mill and the mixture is calcined at 1350-1700°C in a high temp. furnace (such as a discharge plasma sintering machine) in a nonoxidizing gas (e.g. nitrogen gas) atmosphere for 1-150min to obtain a solid soln. expressed by the rational formula (A). To the solid soln. (B) expressed by the formula (A), one or more kinds selected from Al_2O_3 , C-ZrO₂, perovskite ABO₃ multiple oxides, multiple bismuth oxide, ferrite, garnet, rare earth transition metal multiple oxides, germanates, phosphates, titanates, nitrides, carbides, borides and silicides, and then calcined to obtain a composite material having high toughness.

COPYRIGHT: (C)1997,JPO

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-87012

(43) 公開日 平成9年(1997)3月31日

(51) Int.Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 4 B	35/18		C 0 4 B 35/18	Z
	35/00		35/58	1 0 5 E
	35/10			1 0 6 A
	35/52		35/00	Z
	35/565		35/10	E
審査請求 未請求 請求項の数 5 F D (全 7 頁) 最終頁に続く				

(21) 出願番号 特願平7-262020

(22) 出願日 平成7年(1995)9月18日

(71) 出願人 000206048

大森 守

宮城県仙台市泉区高森1-1-42

(71) 出願人 000139023

株式会社リケン

東京都千代田区九段北1丁目13番5号

(72) 発明者 大森 守

宮城県仙台市泉区高森1-1-42

(72) 発明者 平井 敏雄

宮城県仙台市泉区高森3-4-91

(74) 代理人 弁理士 小川 順三 (外1名)

(54) 【発明の名称】 マルテンサイト変態型セラミック化合物およびその製造方法、ならびに高靱性複合材料

(57) 【要約】

【課題】 マルテンサイト変態をして高靱化する、もしくはさせる新しいセラミック化合物(固溶体)を開発すること。

【解決手段】 $\text{Ln}_2\text{Al}_6\text{Ln}^{-2/3}\text{Si}_3\text{O}_{13+x}\text{N}_4$ の示性式で示されるマルテンサイト変態型セラミック化合物および、この化合物を、 Ln_2O_3 , $3\text{Al}_2\text{O}_3$, $1/3\text{Ln}^{-2}\text{O}_3$, Si_3N_4 の混合粉体、 $1/2\text{Ln}_4\text{Al}_2\text{O}_3$, $5/2\text{Al}_2\text{O}_3$, $1/3\text{Ln}^{-2}\text{O}_3$, Si_3N_4 の混合粉体、もしくは $\text{Ln}_2\text{O}_3 \cdot \text{Si}_3\text{N}_4$, $3\text{Al}_2\text{O}_3$, $1/3\text{Ln}^{-2}\text{O}_3$ の混合粉体を出発原料として焼成することにより製造する。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 $\text{Ln}_2\text{Al}_6\text{Ln}^{-2/3}\text{Si}_3\text{O}_{13+x}\text{N}_4$ の示性式で示されるマルテンサイト変態型セラミック化合物。

【請求項2】 Ln_2O_3 、 $3\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $1/3\text{Ln}^{-2}\text{O}_3$ 、 Si_3N_4 の各粉体を混合し、その混合粉を非酸化性ガス雰囲気中において1350～1700℃の温度で、1～150分間焼成し、 $\text{Ln}_2\text{Al}_6\text{Ln}^{-2/3}\text{Si}_3\text{O}_{13+x}\text{N}_4$ の示性式で示される化合物を得ることを特徴とするマルテンサイト変態型セラミック化合物の製造方法。

【請求項3】 $1/2\text{Ln}_4\text{Al}_2\text{O}_9$ 、 $5/2\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $1/3\text{Ln}^{-2}\text{O}_3$ 、 Si_3N_4 の各粉体を混合し、その混合粉を非酸化性ガス雰囲気中において1350～1700℃の温度で、1～150分間焼成し、 $\text{Ln}_2\text{Al}_6\text{Ln}^{-2/3}\text{Si}_3\text{O}_{13+x}\text{N}_4$ の示性式で示される化合物を得ることを特徴とするマルテンサイト変態型セラミック化合物の製造方法。

【請求項4】 $\text{Ln}_2\text{O}_3 \cdot \text{Si}_3\text{N}_4$ 、 $3\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $1/3\text{Ln}^{-2}\text{O}_3$ の各粉体を混合し、その混合粉を非酸化性ガス雰囲気中において1350～1700℃の温度で、1～150分間焼成し、 $\text{Ln}_2\text{Al}_6\text{Ln}^{-2/3}\text{Si}_3\text{O}_{13+x}\text{N}_4$ の示性式で示される化合物を得ることを特徴とするマルテンサイト変態型セラミック化合物の製造方法。

【請求項5】 $\text{Ln}_2\text{Al}_6\text{Ln}^{-2/3}\text{Si}_3\text{O}_{13+x}\text{N}_4$ の示性式で示されるマルテンサイト変態型セラミック化合物に、 Al_2O_3 、 C-ZrO_2 、ペロブスカイト ABO_3 型複合酸化物、複合ビスマス酸化物、フェライト、ガーネット、希土類遷移金属複合酸化物、ゲルマン酸塩、リン酸塩、チタン酸塩、窒化物、炭化物、ホウ化物、ケイ化物のいずれか1種以上を混合し、焼成して複合化させたことを特徴とする高靱性複合材料。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、マルテンサイト変態型セラミック化合物およびその製造方法、ならびに複合材料に関し、無機材料の分野、特にセラミックスの分野において、マルテンサイト変態をすることによって高靱性を示す新規なセラミック化合物（固溶体）および高靱性複合材料に関する提案である。

【0002】本発明にかかるセラミック化合物およびこれを利用した複合材料は、エンジン部品、ガスタービン翼、ガスタービン用部品、耐腐食性装置部品、坩堝、ボールミル用部品、高温炉用熱交換器、耐熱材料、高空飛翔体用耐熱材、燃焼管、ダイカスト用部品、絶縁材料、核融合炉材料、原子炉用材料、太陽炉材料、工具、熱遮断材料、電子回路用基板、シール材、継手やバルブ用部品、ポンプ、ノズル、ローラ、ガイド、フェルール、軸受その他の広い分野で有効に用いられるものである。

【0003】

【従来の技術】一般に、セラミックスは多くの長所を具えているが、大きな欠点は靱性が低く脆いことである。この欠点を克服するものとして従来、マルテンサイト変

態を利用した正方晶ジルコニアが提案されており、セラミックス材料の中では最も靱性の高いものの1つである。この高靱性ジルコニアの高靱化の機構は、高温で安定な正方晶が、添加化合物である CaO 、 MgO 、 Y_2O_3 、 CeO_2 等の作用により室温まで安定化され、その正方晶が応力により単斜晶に相変態する応力誘起相変態に起因するものと考えられている。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】上掲の高靱性セラミックスとしての安定化、部分安定化ジルコニアの例で明らかのように、マルテンサイト変態というのはセラミック化合物の高靱化には極めて有効なメカニズムである。しかしながら、これまで、こうした特性を示す化合物は、正方晶ジルコニア以外には知られておらず、また、このジルコニアを使つてのセラミックスの高靱化も、 Al_2O_3 については成功しているものの、高温材料として重要な窒化けい素、炭化けい素あるいはその他のセラミックスについては十分な成果が得られていないのが実情である。（「NATURE」(London) 258 [557] p703～704 [1975] R.C.Garvie, R.H.J. Hannink and R.T.Pascoe）

【0005】本発明の主たる目的は、マルテンサイト変態をして高靱化するもしくはさせる新しいセラミック化合物（固溶体）を開発することにある。本発明の具体的な目的は、靱性ならびに強度に優れたセラミックスおよび複合材料を提供することにある。本発明の他の目的は、上記のセラミック化合物および複合材料の有効な製造方法を提案するところにある。

【0006】

【課題を解決するための手段】上述した課題を克服べく鋭意研究した結果、発明者らは、ジルコニアの高靱化機構を究明する中で、応力誘起相変態による正方晶から単斜晶への変化の課程で生じる体積増加が、クラック進展を阻止することで靱性を発現することの他に、もう一つのマルテンサイト変態による高靱化の機構のあることを解明した。とくに、超弾性あるいは擬弾性といわれる現象は、マルテンサイト変態する化合物が、マルテンサイト変態後に双晶を生成し、この双晶が応力によって双晶面ですべる動きをすることにより高靱化の機構が発現するのである。従って、もしこのようなマルテンサイト変態する化合物が存在すれば、高靱性セラミックスの製造に広く利用することが可能になる筈である。

【0007】こうした要請に応えられるものとして開発したのが、下記のマルテンサイト変態する新規な化合物である。即ち、本発明は、 $\text{Ln}_2\text{Al}_6\text{Ln}^{-2/3}\text{Si}_3\text{O}_{13+x}\text{N}_4$ の示性式で示されるマルテンサイト変態型セラミック化合物である。

【0008】また、本発明は、上記化合物（ $\text{Ln}_2\text{Al}_6\text{Ln}^{-2/3}\text{Si}_3\text{O}_{13+x}\text{N}_4$ ）を、

(a) Ln_2O_3 、 $3\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $2/3\text{CeO}_2$ 、 $1/3\text{Ln}^{-2}\text{O}_3$ の混合粉体；

(b) $1/2 \text{Ln}_4\text{Al}_2\text{O}_9$ 、 $5/2 \text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $1/3 \text{Ln}^{+2}\text{O}_3$ 、 Si_3N_4 の混合粉体；および

(c) $\text{Ln}_2\text{O}_3 \cdot \text{Si}_3\text{N}_4$ 、 $3 \text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $1/3 \text{Ln}^{+2}\text{O}_3$ の混合粉体；

を、いずれも非酸化性ガス雰囲気中において1350～1700℃の温度で、1～150分間焼成することにより製造する方法である。

【0009】また、本発明は、 $\text{Ln}_2\text{Al}_6\text{Ln}^{+2/3}\text{Si}_3\text{O}_{13+x}\text{N}_4$ の示性式で示されるマルテンサイト変態型セラミック化合物に、 Al_2O_3 、 C-ZrO_2 、ペロブスカイト ABO_3 型複合酸化物、複合ビスマス酸化物、フェライト、ガーネット、希土類遷移金属複合酸化物、ゲルマン酸塩、リン酸塩、チタン酸塩、窒化物、炭化物、ホウ化物、ケイ化物のいずれか1種以上を混合し、焼成して複合化させたことを特徴とする高靱性複合材料である。

【0010】

【発明の実施の形態】発明者らは、マルテンサイト変態して超弾性効果をもつ新しい化合物を見つけるため、種々の酸化物および窒化物系のセラミック化合物を合成し、その性質を調べてきた。その結果、上記 $\text{Ln}_2\text{Al}_6\text{Ln}^{+2/3}\text{Si}_3\text{O}_{13+x}\text{N}_4$ の示性式で示されるセラミック化合物を新しく合成することに成功した。なお、この示性式において、 Ln と Ln^{+} はSc、Y、La、Ce、Pr、Nd、Pm、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、Luの各希土類元素を示し、これらの2種の組合わせである。ただし、この Ln と Ln^{+} とは同一元素でもよいが、高靱化の効果の点ではイオン半径の異なる元素を組合わせる方がよい。示性式の x の値が変化するのはCe元素のような価数が3価から4価に変化するためであり、最大値は $x=1.3$ となるが、ほとんどの場合、 $x=0$ である。

【0011】本発明にかかる上記セラミック化合物の1つである $\text{Y}_4\text{Al}_6\text{Ce}_{2/3}\text{Si}_3\text{O}_{13}\text{N}_4$ のX線回折図を図2に示すが、単一の化合物を形成していることが明白である。また、図1には、この化合物についての熱膨張を、室温から1500℃まで窒素ガス中で測定した結果を示す。この図1に示すように、この化合物は、890℃から1039℃にかけて熱膨張が急激に大きくなる。そして、1300℃から急激に収縮している。即ち、このような急激な体積変化は、上記の化合物がマルテンサイト変態することを示すものである。

【0012】 $\text{Ln}_2\text{Al}_6\text{Ln}^{+2/3}\text{Si}_3\text{O}_{13+x}\text{N}_4$ 化合物が高靱性セラミックスであるためには、軟らかい熱弾性型マルテンサイトを形成していると共に、マルテンサイト変態の発生によって双晶を生成していることが必要である。そして、粒径は50μm以下にすることが望ましい。

【0013】本発明にかかる上記セラミック化合物はそれ自身高靱性を示すが、さらに他の化合物、例えば、 Al_2O_3 、 C-ZrO_2 、ペロブスカイト ABO_3 型複合酸化物、複合ビスマス酸化物、フェライト、ガーネット、希土類遷移金属複合酸化物、ゲルマン酸塩、リン酸塩、チタン酸

塩、窒化物、炭化物、ホウ化物、ケイ化物のいずれか1種以上を混合し、焼成して複合化させた複合材料としても、これらの材料の靱性を向上させることができる。こうして得られた複合材料は、2つの原料の熱膨張差により化合物内に残留応力が発生し、その残留応力によっても、 $\text{Ln}_2\text{Al}_6\text{Ln}^{+2/3}\text{Si}_3\text{O}_{13+x}\text{N}_4$ に双晶を生成させることができる。即ち、本発明にかかる上記セラミック化合物および複合材料は、双晶に伴う超弾性効果により、クラックの進行エネルギーが吸収され、クラックの進行が阻止されて高靱化を達成するのである。

【0014】また、本発明は、高靱化のために双晶を生成させる他の方法としては、 $\text{Ln}_2\text{Al}_6\text{Ln}^{+2/3}\text{Si}_3\text{O}_{13+x}\text{N}_4$ のみからなる焼結体あるいはこれを含む複合材料に、機械的衝撃あるいは急冷による熱衝撃を与えることにより、双晶を生成させたものであっても、上記と同じ超弾性効果をもっている。

【0015】次に、本発明の $\text{Ln}_2\text{Al}_6\text{Ln}^{+2/3}\text{Si}_3\text{O}_{13+x}\text{N}_4$ の示性式で示されるセラミック化合物の製造方法について述べる。まず、原料として

① Ln_2O_3 、 $3 \text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $1/3 \text{Ln}^{+2}\text{O}_3$ 、 Si_3N_4

② $1/2 \text{Ln}_4\text{Al}_2\text{O}_9$ 、 $5/2 \text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $1/3 \text{Ln}^{+2}\text{O}_3$ 、 Si_3N_4

③ $\text{Ln}_2\text{O}_3 \cdot \text{Si}_3\text{N}_4$ 、 $3 \text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $1/3 \text{Ln}^{+2}\text{O}_3$

を用いる。上記各原料は、ボールミル、ロッドミル、ダブルコートブレンダー、V型混合機等の混合方法を適用することで粉碎混合する。ただし、出発原料として、上記②、③のように、 $\text{Ln}_4\text{Al}_2\text{O}_9$ や $\text{Ln}_2\text{O}_3 \cdot \text{Si}_3\text{N}_4$ などの化合物を利用すると、生成物中に不純物が混入しにくく好都合である。

【0016】次に、上記混合原料を高温炉を用いて焼成する。炉の雰囲気は生成物の酸化を防ぐため、真空中、窒素ガスあるいは不活性ガスなどの非酸化性ガスとする必要がある。なかでも窒素ガス雰囲気が最適である。焼結の温度は、1350～1700℃の範囲が最適である。それは、1350℃以下では生成反応がおきず、1700℃以上では化合物が溶解し、一部は分解するからである。好適には1400～1650℃の範囲がよい。かかる焼成時の保持時間は、1分から150分が適当である。それは、1分以下では時間が短すぎて反応が均一に起きないし、150分以上では長すぎてコストが高くなる。好適には、1～120分の範囲で良い結果が得られる。なお、ここで用いられる高温炉とは、1000℃以上の高温を発生できる炉を言う。その具体的例としては、タングステン、モリブデン、白金あるいは黒鉛を発熱体とする雰囲気炉、ホットプレス、熱間静水圧プレス、放電プラズマ焼結機などの加圧式焼結機である。特に放電プラズマ焼結機を用いると、保持時間が数分でも反応を完了させることができる。

【0017】

【実施例】

実施例1

表1に、 $\text{Ln}_2\text{Al}_6\text{Ln}^{+2/3}\text{Si}_3\text{O}_{13+x}\text{N}_4$ を製造するための、

原料の種類、混モル数、焼成雰囲気、焼成温度、焼成時間の条件を示した。焼成には非酸化性ガス雰囲気炉を使用し、圧力は1気圧とした。焼成温度までは60分かけて*

*昇温した。

【0018】

【表1】

No.	原 料	焼成の雰囲気	焼成温度 (℃)	焼成時間 (分)
1	Y_2O_3 , $3Al_2O_3$, $2/3CeO_2$, Si_3N_4	N_2	1500	40
2	$Sm_2Si_2O_7N_4$, $3Al_2O_3$, $1/3La_2O_3$	N_2	1520	40
3	$1/2Er_4Al_2O_9$, $2.5Al_2O_3$, $2/3CeO_2$, Si_3N_4	真空	1470	60
4	Dy_2O_3 , $3Al_2O_3$, $1/3Sm_2O_3$, Si_3N_4	真空	1450	90
5	$La_2Si_2O_7N_4$, $3Al_2O_3$, $1/3Yb_2O_3$	真空	1570	10
6	$1/2Y_4Al_2O_9$, $2.5Al_2O_3$, $2/3CeO_2$, Si_3N_4	真空	1480	60

【0019】表1に示すNo.1からNo.6の製造実験のうち、No.6の生成物のX線回析図が図2に示すものである。その他のNo.1, No.2, No.3, No.5, No.6のX線回析図は図2とほとんど同じで、原料の種類と希土類酸化物

を変えても同じ結晶構造の $Ln_2Al_6Ln_{2/3}Si_3O_{13-x}N_4$ 型化合物が生成する。

【0020】上記 $Y_2Al_6Ce_{2/3}Si_3O_{13}N_4$ 化合物 (No.6) を粉砕し、窒素ガス中で放電プラズマ焼結機を用い、50 MPa の加圧下で1350℃まで20分間で昇温し、1350℃に1分間保持して焼成体を得た。この焼結体の曲げ強度は1100MPa であり、破壊靱性値は $10MPa \cdot m^{1/2}$ であった。

【0021】なお、本発明にかかる化合物は、セラミックスの中で最も靱性の大きい高靱性ジルコニアに匹敵するものである。さらにこの焼結体の特長は、表面を、例

えば110 μm のダイヤモンドで研磨したときの強度が1050MPa と少し大きくなる。これは、研磨により表面に双晶が生成したことによるものである。一般にセラミックスの強度は、表面をこのように大きいダイヤモンドで研磨すると小さくなる。特にジルコニアは、このような研磨により表面から正方晶から単斜晶への変態が進行し、※

※強度の低下が著しくなる。

【0022】実施例2

本発明にかかる $Y_2Al_6Ce_{2/3}Si_3O_{13}N_4$ 化合物の焼成体 (No.10) およびこれを各種のセラミックスに加えて混合した複合材料 (No.11~18) の原料を放電プラズマ焼結機を使って製造した時の条件を表2に示す。加圧力は29.4MPa とすべての試料で均一である。また、この表2には、比較例として、ホットプレスSiC, 焼結SiC, ホットプレス Si_3N_4 , 焼結 Al_2O_3 , ホットプレス ZrO_2 の特性を対比して示す。このように本発明の化合物の靱性値が大きいのは、マルテンサイト変態によるものである。

【0023】市販のセラミックスの靱性値はホットプレス ZrO_2 で一番大きく、ホットプレス Si_3N_4 が $K_{IC} = 7.0 MPa \cdot m^{1/2}$ と二番の大きさであり、それ以外は $K_{IC} = 5.0 MPa \cdot m^{1/2}$ 以下と小さい。本発明の化合物を添加した複合材料は、ホットプレス ZrO_2 の靱性値となっており、その靱性向上の効果の大きいことがわかる。

【0024】

【表2】

No.	複 合 材 料 (wt%)		焼成の 雰囲気	焼成 温度 (℃)	焼成 時間 (分)	曲げ 強度 (MPa)	破壊靱性 KC (MPa・m ^{1/2})	備 考
10	Y ₂ Al ₆ Ce _{2/3} Si ₃ O ₁₃ N ₄ (100)	—	真空	1370	3	700	10.0	発 明 例
11	" (20)	Al ₂ O ₃ (80)	真空	1350	5	1400	9.5	
12	" (15)	ZrO ₂ (12) (85)	Ar		10	1500		
13	" (15)	C (85)						
14	" (20)	SiC (80)	真空	1560	10	1300		
15	" (20)	AlN (80)	N ₂	1560	10	1500		
16	" (20)	Si ₃ N ₄ (80)	N ₂	1560	10	1600	10.0	
17	" (15)	TiB ₂ (85)	真空	1520	15	1200		
18	" (15)	MoSi ₂ (85)	Ar	1570	9	1000		比 較 例
a	ホットプレスSiC					820	5.0	
b	焼結SiC					590	4.5	
c	ホットプレスSi ₃ N ₄					980	7.0	
d	焼結Al ₂ O ₃					390	4.0	
e	ホットプレスZrO ₂					1180	10.0	

【0025】焼結温度までの昇温は10～20分の範囲の短時間である。得られた焼結体および複合材料はボアのない緻密なものであった。また、組織を透過電子顕微鏡で観察した一例として、No.11の20% Y₂Al₆Ce_{2/3}Si₃O₁₃N₄と80% Al₂O₃からなる複合材料の写真を図3に示す。この図に示すように、この材料はAl₂O₃粒子の境界にY₂Al₆Ce_{2/3}Si₃O₁₃N₄化合物が集まり、その一部には2つの原料の熱膨張差による残留応力および電子顕微鏡試料作製の外部応力により、双晶が生成している。この双晶が動くため、本発明のセラミック化合物を含む複合材料の曲げ強度と破壊靱性は大きくなっている。

【0026】

【発明の効果】以上述べたように本発明によれば、新し*

*く開発されたLn₂Al₆Ln^{-2/3}Si₃O_{13+x}N₄化合物はマルテンサイト変態し、そのみから得られたセラミックス材料、あるいは他のセラミックスと混合して得られた複合材料とも靱性と強度とは大きく、靱性の最も大きい従来の高靱性ジルコニアに匹敵するものになっている。

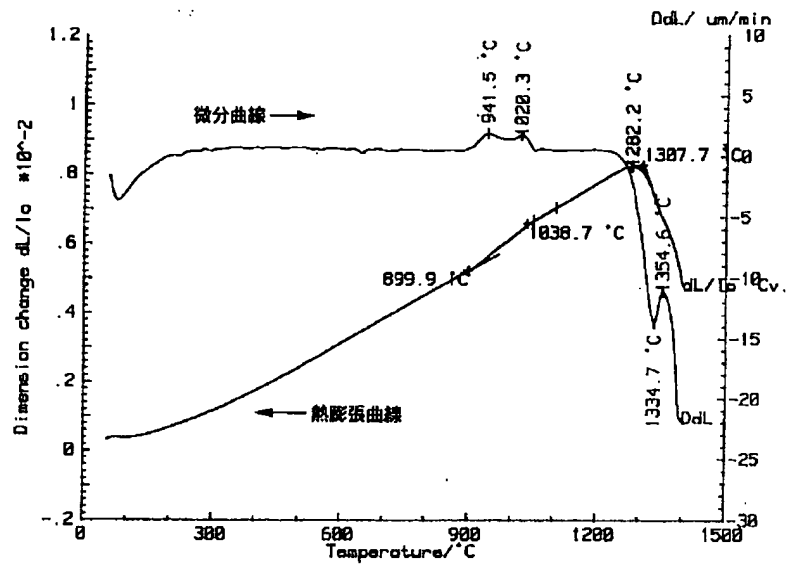
【図面の簡単な説明】

【図1】本発明にかかるセラミック化合物の線膨張曲線とその微分曲線の図である。

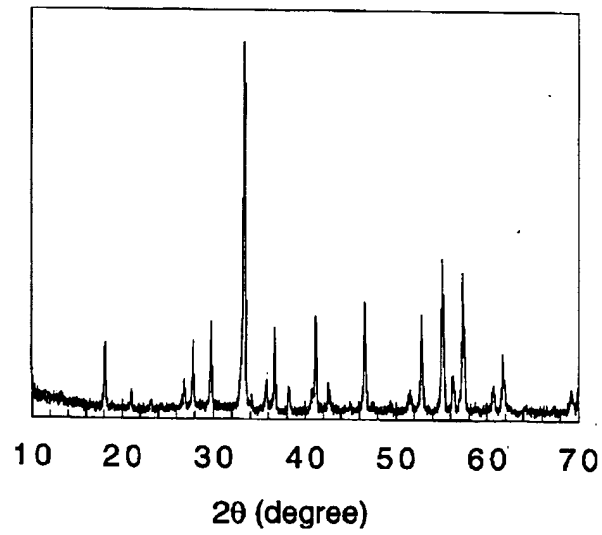
【図2】本発明にかかるセラミック化合物のX線回折図である。

【図3】本発明にかかる複合材料の結晶構造を示す電子顕微鏡写真である。

【図1】

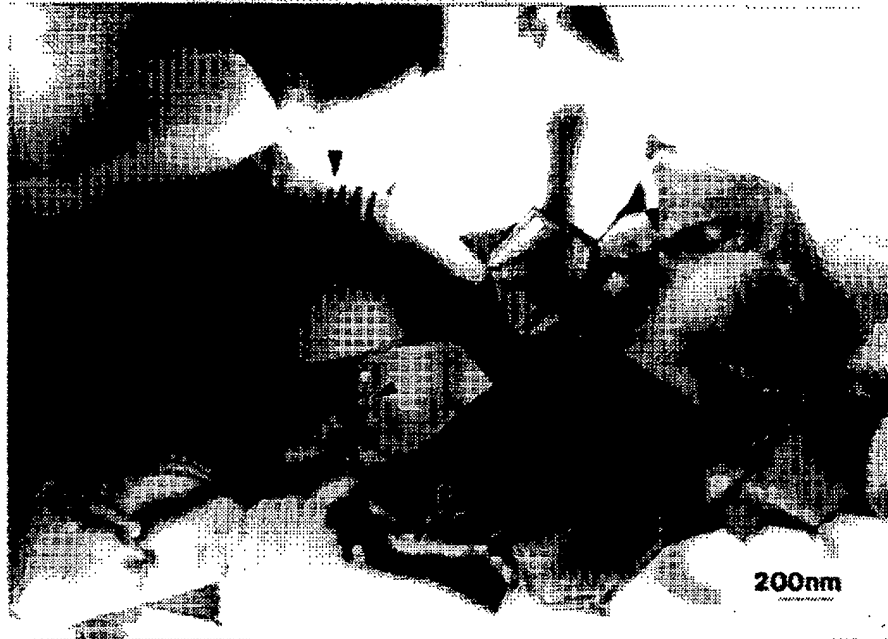


【図2】



【図3】

図面代用写真



フロントページの続き

(51)Int.Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所	
C 0 4 B 35/581			C 0 4 B 35/52	B	
35/58	1 0 5		35/56	1 0 1 J	
	1 0 6		35/58	1 0 4 J	
35/599				3 0 2 G	

NOTICES *

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

.. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.

2. **** shows the word which can not be translated.

3. In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

Claim(s)]

Claim 1] The martensitic transformation type ceramic compound shown by the rational formula of $\text{Ln}_2\text{aluminum}_6\text{Ln}'^{2/3} \text{Si}_3\text{O}_{13+x}\text{N}_4$.

Claim 2] Ln_2O_3 , $3\text{aluminum}_2\text{O}_3$, $1/3\text{Ln}'^{2/3}\text{O}_3$, and Si_3N_4 Each fine particles are mixed and the mixed powder is set in non-oxidizing gas atmosphere. at the temperature of 1350-1700 degrees C 1-150 The manufacture method of the martensitic transformation type ceramic compound characterized by obtaining the compound which calcinates between parts and is shown by the rational formula of $\text{Ln}_2\text{aluminum}_6\text{Ln}'^{2/3} \text{Si}_3\text{O}_{13+x}\text{N}_4$.

Claim 3] $1/2 \text{Ln}_4\text{aluminum}_2\text{O}_9$, $5/2\text{aluminum}_2\text{O}_3$, $1/3\text{Ln}'^{2/3}\text{O}_3$, and Si_3N_4 Each fine particles are mixed and the mixed powder is set in non-oxidizing gas atmosphere. at the temperature of 1350-1700 degrees C 1-150 The manufacture method of the martensitic transformation type ceramic compound characterized by obtaining the compound which calcinates between parts and is shown by the rational formula of $\text{Ln}_2\text{aluminum}_6\text{Ln}'^{2/3} \text{Si}_3\text{O}_{13+x}\text{N}_4$.

Claim 4] Ln_2O_3 and Si_3N_4 , $3\text{aluminum}_2\text{O}_3$, and $1/3\text{Ln}'^{2/3}\text{O}_3$ Each fine particles are mixed and the mixed powder is set in non-oxidizing gas atmosphere. at the temperature of 1350-1700 degrees C 1-150 The manufacture method of the martensitic transformation type ceramic compound characterized by obtaining the compound which calcinates between parts and is shown by the rational formula of $\text{Ln}_2\text{aluminum}_6\text{Ln}'^{2/3} \text{Si}_3\text{O}_{13+x}\text{N}_4$.

Claim 5] High toughness composite material characterized by making the martensitic transformation type ceramic compound shown by the rational formula of $\text{Ln}_2\text{aluminum}_6\text{Ln}'^{2/3} \text{Si}_3\text{O}_{13+x}\text{N}_4$ mix, calcinate and composite-ize any one or more sorts of aluminum 2O_3 , C-ZrO₂, a perovskite ABO₃ type multiple oxide, a compound bismuthic-acid gh ferrite, a garnet, a rare earth transition-metals multiple oxide, germane acid chloride, phosphate, a titanate, a nitride, carbide, a boride, and the silicide.

Translation done.]

JAPANESE

[JP,09-087012,A]

CLAIMS DETAILED DESCRIPTION TECHNICAL FIELD PRIOR ART EFFECT OF THE INVENTION
TECHNICAL PROBLEM MEANS EXAMPLE DESCRIPTION OF DRAWINGS DRAWINGS

Translation done.]